

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2007-182472

(P2007-182472A)

(43) 公開日 平成19年7月19日(2007.7.19)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8F 2/26 (2006.01)	CO8F 2/26 B	4J011
CO8F 14/06 (2006.01)	CO8F 14/06	4J100
CO8F 2/24 (2006.01)	CO8F 2/24 A	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2006-464 (P2006-464)	(71) 出願人	000000941 株式会社カネカ 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号
(22) 出願日	平成18年1月5日(2006.1.5)	(72) 発明者	松崎 新兵衛 神戸市垂水区塩屋町6-31-17
		(72) 発明者	西峯 健一 明石市二見町東二見41-1
		Fターム(参考)	4J011 AA01 AA02 AA03 KA03 KA04 KA08 KA30 4J100 AA02Q AA03Q AA04Q AA05Q AA06Q AB02Q AB03Q AC03P AE03Q AE04Q AG02Q AG04Q AJ01Q AJ02Q AL03Q AL36Q AM02Q CA01 CA03 EA07 FA02 FA20

(54) 【発明の名称】 ポリ塩化ビニル系ペースト樹脂、およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 製造時の粗粒を低減させる、ポリ塩化ビニル系ペースト樹脂、その製造方法、及びそれを用いた組成物を提供する。

【解決手段】 ポリ塩化ビニル系ペースト樹脂を重合するに際して、分子中にアミド結合とエチレン性二重結合を有する乳化剤を含有するポリ塩化ビニルペースト樹脂ラテックスを用いることにより、製造時の粗粒を低減させる、ポリ塩化ビニル系ペースト樹脂、その製造方法、及びそれを用いた組成物を提供することが可能になる。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

乳化剤の分子中にアミド結合とエチレン性二重結合を有する乳化剤を含有することを特徴とするポリ塩化ビニル系ペースト樹脂ラテックス。

【請求項 2】

請求項 1 記載のポリ塩化ビニル系ペースト樹脂ラテックスを原料とすることを特徴とする、ポリ塩化ビニル系ペースト樹脂。

【請求項 3】

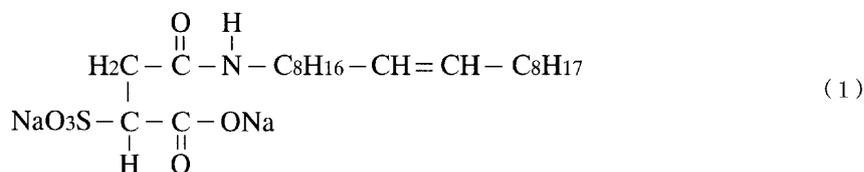
乳化剤の分子中にアミド結合とエチレン性二重結合を有する乳化剤の含有量がポリ塩化ビニル系ペースト樹脂 100 重量部当り 0.05 ~ 1.5 重量部の範囲であり、かつ分子中にアミド結合とエチレン性二重結合を有する乳化剤とその他の乳化剤の総含有量が 0.3 ~ 1.5 重量部であることを特徴とする、請求項 2 記載のポリ塩化ビニル系ペースト樹脂。

10

【請求項 4】

乳化剤の分子中にアミド結合とエチレン性二重結合を有する乳化剤が、構造式 (1) に示すようなスルホコハク酸骨格を有するアルキルスルホサクシナメート - 2 - ナトリウム系乳化剤であることを特徴とする、請求項 2 又は請求項 3 に記載のポリ塩化ビニル系ペースト樹脂。

【化 1】



20

【請求項 5】

重合開始前、あるいは重合中に乳化剤を添加することを特徴とする、請求項 2 ~ 請求項 4 のいずれかに記載のポリ塩化ビニル系ペースト樹脂の製造方法。

【請求項 6】

請求項 2 ~ 請求項 5 のいずれかに記載のポリ塩化ビニル系ペースト樹脂を含有することを特徴とするポリ塩化ビニル系ペースト樹脂組成物。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポリ塩化ビニル系ペースト樹脂及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

ポリ塩化ビニル系ペースト樹脂（以下、塩ビペースト樹脂と略記する）は、壁紙や床材等の住宅内装関係、アンダーボディーコートやシーラントなどの自動車関係、鋼板コートや帆布コート等、非常に広範囲の分野で使用されている。この塩ビペースト樹脂を得る目的で、塩化ビニル単量体の微細懸濁重合が多く行われている。微細懸濁重合は、水を分散媒とし、単量体、乳化剤、油性重合開始剤等の混合物を、ホモジナイザ等を用いて微細な乳化分散液に均質化した後、所定温度にて重合する方法である。重合反応性生物は、通常、平均径が 0.1 ~ 10 μm の球状の粒子が水媒体中に分散しているラテックスである。一般に、塩ビペースト樹脂のラテックスは不安定であり、ラテックス中には重合反応中に発生した粗粒（粒子の凝集物）が混在していることが多い。ラテックス中に粗粒が多く混在すると、移送配管の詰りによる操業トラブル、収率の低下、濾過フィルターのメンテナンスの負担増等のラテックス製造上の手間やコスト増加の問題が起きるばかりでなく、品質上でも、濾過フィルターを通過する小さな粗粒が塩ビペースト樹脂の中に混在し、これがペースト塗布加工に際して、成形品の表面にスジ引きや粒状突起を発生させる問題を

40

50

しばしば引き起こすという問題がある。

【0003】

粗粒を低減させる手段としては、重合が不安定となる重合率60%以降に重合攪拌数を低下させる方法(特許文献1)が知られているが、重合率60%以降の重合発熱を抑制する必要があることから、重合時間が遅延するという問題があった。

【特許文献1】特開平10-265511

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明は、前述したような課題を解決し、製造時の粗粒を低減させる、ポリ塩化ビニル系ペースト樹脂及びその製造方法を提供するものである。

10

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明者らはこのような背景に鑑み鋭意検討した結果、ポリ塩化ビニル系ペースト樹脂を重合するに際して、分子中にアミド結合とエチレン性二重結合を有する乳化剤を添加することにより、前述の課題が解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。即ち本発明の目的は、重合時間を遅延させず、かつ製造時の粗粒量が少ない、ポリ塩化ビニル系ペースト樹脂を提供することにある。

即ち本発明は、

乳化剤の分子中にアミド結合とエチレン性二重結合を有する乳化剤を含有することを特徴とするポリ塩化ビニル系ペースト樹脂ラテックス(請求項1)、

20

請求項1記載のポリ塩化ビニル系ペースト樹脂ラテックスを原料とすることを特徴とする、ポリ塩化ビニル系ペースト樹脂(請求項2)、

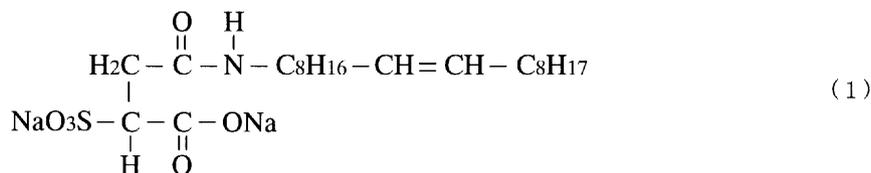
乳化剤の分子中にアミド結合とエチレン性二重結合を有する乳化剤の含有量がポリ塩化ビニル系ペースト樹脂100重量部当り0.05~1.5重量部の範囲であり、かつ分子中にアミド結合とエチレン性二重結合を有する乳化剤とその他の乳化剤の総含有量が0.3~1.5重量部であることを特徴とする、請求項2記載のポリ塩化ビニル系ペースト樹脂(請求項3)、

乳化剤の分子中にアミド結合とエチレン性二重結合を有する乳化剤が、構造式(1)に示すようなスルホコハク酸骨格を有するアルキルスルホサクシナメート-2-ナトリウム系乳化剤であることを特徴とする、請求項2又は請求項3に記載のポリ塩化ビニル系ペースト樹脂(請求項4)、

30

【0006】

【化2】



40

重合開始前、あるいは重合中に乳化剤を添加することを特徴とする、請求項2~請求項4のいずれかに記載のポリ塩化ビニル系ペースト樹脂の製造方法(請求項5)、

請求項2~請求項5のいずれかに記載のポリ塩化ビニル系ペースト樹脂を含有することを特徴とするポリ塩化ビニル系ペースト樹脂組成物(請求項6)、に関する。

【発明の効果】

【0007】

本発明によれば、塩ビペースト樹脂の生産性を低下させず、製造時の粗粒を低減させる、ポリ塩化ビニル系ペースト樹脂を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

50

以下、本発明を詳細に説明する。

【0009】

本発明における分子中にアミド結合とエチレン性二重結合を有する乳化剤（以下、本願乳化剤と略記する）とは、構造式（2）に示すようなアミド結合、および構造式（3）に示すようなエチレン性二重結合を各々少なくとも一つ有すれば特に限定されないが、構造式（1）に示すようなスルホコハク酸骨格を有するアルキルスルホサクシナメート-2ナトリウム系乳化剤が好ましい。本願乳化剤は、重合開始前に添加することも、重合中に連続あるいは断続的に添加することもできるが、重合安定性の観点から重合開始前に添加することが好ましい。

【0010】

【化3】



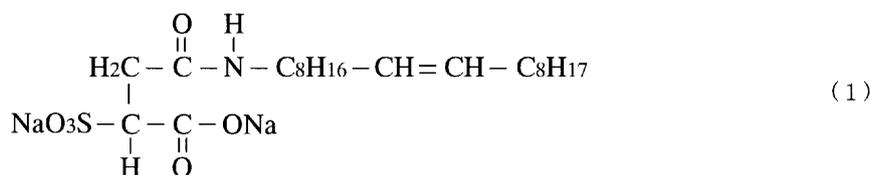
【0011】

【化4】



【0012】

【化5】



本願乳化剤とは別に、本願乳化剤以外の乳化剤（以下、その他の乳化剤と略記する）を重合開始前、あるいは重合中に単独あるいは本願乳化剤と併用して、あるいは重合後に得られるラテックスに添加することが可能である。その他の乳化剤は特に限定されるものではないが、脂肪酸、アルキル硫酸エステル、アルキルベンゼンスルホン酸、アルキルスルホコハク酸、 α -オレフィンスルホン酸、アルキルエーテルリン酸エステル等のカリウム、ナトリウム、アンモニウム塩等のアニオン性乳化剤、ソルビタンエステル類、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルエステル類などのノニオン性乳化剤などが挙げられ、これらは1種用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよく、これらは最終製品の品質を考慮し使用することができる。

【0013】

本願乳化剤の含有量は、本発明の効果と、最終製品のプレートアウト（壁紙製造工程中に乳化剤等のブリード物が、ガイドロール等の金属ロールに付着、推積する現象）等を考慮すると、本願乳化剤の量が該樹脂100重量部当り0.05～1.5重量部の範囲で含有し、かつ本願乳化剤とその他の乳化剤の総量が0.3～1.5重量部で含有することが好ましく、更に好ましくは、本願乳化剤の量が該樹脂100重量部当り0.15～1.4重量部の範囲で含有し、かつ本願乳化剤とその他の乳化剤の総量が0.4～1.4重量部で含有することが好ましい。

【0014】

本発明における塩ビペースト樹脂は、塩化ビニル単量体単独、または塩化ビニル単量体とこれと共重合可能な単量体（以下、塩化ビニル系単量体と略記する。）を重合して製造される。塩化ビニルと共重合可能な単量体は特に限定されるものではないが、エチレン、プロピレン、ブテン等のオレフィン類、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ステアリン酸

10

20

30

40

50

ビニル等のビニルエステル類、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、ラウリルビニルエーテル等のビニルエーテル類、塩化ビニリデン等のビニリデン類、アクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸等の不飽和カルボン酸及びその酸無水物、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、マレイン酸モノメチル、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ブチルベンジル等の不飽和カルボン酸エステル類、スチレン、 α -メチルスチレン、ジビニルベンゼン等の芳香族ビニル化合物、アクリロニトリル等の不飽和ニトリル類、更にはジアリルフタレート等の架橋性モノマー等の、塩化ビニルと共重合可能な単量体を使用できる。これらの単量体の使用量は、塩化ビニルとの混合物中50重量%未満であるのが好ましい。

【0015】

本発明における塩ビペースト樹脂の製造方法としては、乳化剤を用いる重合方法であれば特に限定されないが、好ましくは乳化重合又は微細懸濁重合といった重合方法、その中でも微細懸濁重合が好適に用いられる。微細懸濁重合とは、水を分散媒とし、単量体、乳化剤、油性重合開始剤等の混合物を、ホモジナイザ等を用いて微細な乳化分散液に均質化した後、所定温度にて重合する方法である。更に重合後に得られるラテックスを噴霧乾燥法や流動床乾燥法等により乾燥することにより塩ビペースト樹脂が得られる。本発明の塩ビペースト樹脂は、前記重合方法によって得られた単一のラテックスから乾燥されることにより得られるもの、或いは2種以上のラテックスをブレンドし、乾燥されることにより得られるもの、或いは別々に乾燥した複数のポリ塩化ビニル系ペースト樹脂を混合することにより得られるもの、のいずれを用いることもできるが、これらの方法に限定されるものではない。

10

20

【0016】

本発明の「ポリ塩化ビニル系ペースト樹脂ラテックスを原料とする」とは、ポリ塩化ビニル系ペースト樹脂を形成するための材料の少なくとも一部として、本発明のポリ塩化ビニル系ペースト樹脂ラテックスが構成されていれば、他に制約がないことを意味する。

【0017】

本発明における塩ビペースト樹脂の重合において、乳化剤以外の分散剤を使用する場合には、その分散剤としてラウリルアルコール、ミリスチルアルコール、セチルアルコール、ステアリルアルコール等の高級アルコール類、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸等の高級脂肪酸類を単独、あるいは複数を併用することができる。その他の重合助剤として、芳香族炭化水素、ポリビニルアルコール、ゼラチン、粒子径調整剤（硫酸ナトリウム及び重炭酸ナトリウムなど）、連鎖移動剤、抗酸化剤などについても単独または二種類以上を組み合わせ用いる事ができる。

30

【0018】

本発明におけるポリ塩化ビニル系ペースト樹脂の平均重合度は、特に限定されるものではないが、400~2500の範囲内であることが好ましく、更には600~2000の範囲内であることが好ましい。ここでの平均重合度は、JIS K6721を準拠し測定することが可能である。

【0019】

本発明におけるポリ塩化ビニル系ペースト樹脂組成物とは、ポリ塩化ビニル系ペースト樹脂を、可塑剤、安定剤、希釈剤、炭酸カルシウムなどの充填剤、発泡剤、顔料、表面処理剤、チキソトロップ剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、難燃剤、帯電防止剤、滑剤、接着性付与剤等を必要に応じて本発明の目的を損なわない範囲で用い、これらと混合、混練することにより得られる。

40

【実施例】

【0020】

以下、実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

<粗粒測定>

重合反応終了後、得られたラテックスを、10メッシュ篩（目開き1500 μ m）、32

50

メッシュ篩（目開き 500 μm）、100メッシュ篩（目開き 150 μm）の順番に通して、篩上に残った粗粒量を計量した。粗粒の単位は塩ペースト樹脂に対する重量%として表記した。10メッシュ粗粒、32メッシュ粗粒、100メッシュ粗粒の合計値が0.1%未満を、0.1%以上0.3%未満を、0.3%以上を×と判定した。

【0021】

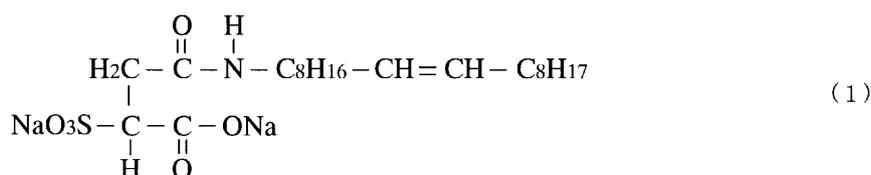
（実施例1）

予め脱気したステンレス製攪拌機付き耐圧容器にて、塩化ビニル系単量体100重量部、脱イオン水200重量部、構造式(1)に示す乳化剤0.80重量部、セチルアルコール0.5重量部、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート0.05重量部を仕込み、均質化した。均質化された乳化分散液を60℃に昇温し、攪拌数を30rpmに保ち、重合反応を進めた。重合率が80%に到達した時点で重合反応を終了し、未反応の塩化ビニル単量体を回収し、内容物のラテックスを取出した。重合時間、およびラテックスの粗粒量を表1に示す。

10

【0022】

【化6】



20

（実施例2）

実施例1に用いた乳化剤（構造式(1)に示す乳化剤0.80重量部）の代わりに、構造式(1)に示す乳化剤0.40重量部とドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.40重量部に変更した以外は、実施例1と同様の手法で塩ペースト樹脂のラテックスを得た。重合時間、およびラテックスの粗粒量を表1に示す。

【0023】

（実施例3）

実施例1に用いた乳化剤（構造式(1)に示す乳化剤0.80重量部）の代わりに、構造式(1)に示す乳化剤を0.25重量部とドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.55重量部に変更した以外は、実施例1と同様の手法で塩ペースト樹脂のラテックスを得た。重合時間、およびラテックスの粗粒量を表1に示す。

30

【0024】

（比較例1）

実施例1に用いた乳化剤（構造式(1)に示す乳化剤0.80重量部）の代わりに、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.80重量部に変更した以外は、実施例1と同様の手法で塩ペースト樹脂のラテックスを得た。重合時間、およびラテックスの粗粒量を表1に示す。

【0025】

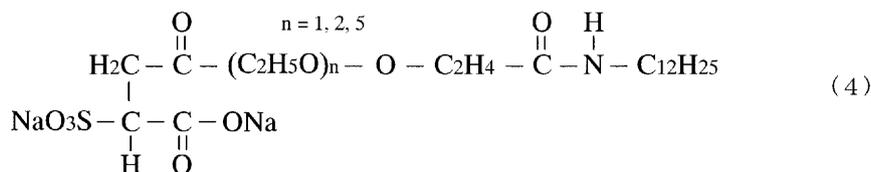
（比較例2）

実施例1に用いた乳化剤（構造式(1)に示す乳化剤0.80重量部）の代わりに、構造式(4)に示す乳化剤を0.25重量部とドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.55重量部に変更した以外は、実施例1と同様の手法で塩ペースト樹脂のラテックスを得た。重合時間、およびラテックスの粗粒量を表1に示す。

40

【0026】

【化 7】



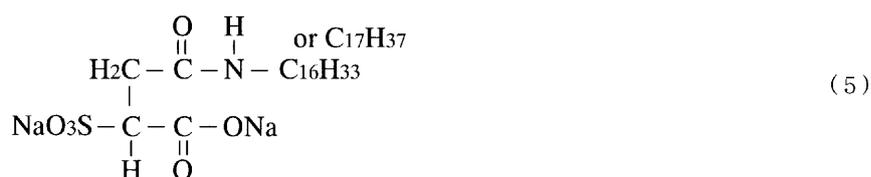
(比較例 3)

実施例 1 に用いた乳化剤（構造式（1）に示す乳化剤 0.80 重量部）の代わりに、構造式（5）に示す乳化剤を 0.25 重量部とドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 0.55 重量部に変更した以外は、実施例 1 と同様の手法で塩ビペースト樹脂のラテックスを得た。重合時間、およびラテックスの粗粒量を表 1 に示す。

10

【0027】

【化 8】



20

(比較例 4)

実施例 1 に用いた乳化剤（構造式（1）に示す乳化剤 0.80 重量部）の代わりに、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 0.80 重量部に変更し、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート 0.05 部を 0.04 重量部に変更し、攪拌数 30 rpm に保ちを、重合率 60% 時に攪拌数を 15 rpm に低下させるに変更した以外は、実施例 1 と同様の手法で塩ビペースト樹脂のラテックスを得た。重合時間、およびラテックスの粗粒量を表 1 に示す。

【0028】

尚、比較例 4 は、特許文献 1 を参考にして、重合率 60% 時に攪拌数を 30 rpm から 15 rpm に低下させたものであるが、攪拌数を低下することにより除熱効率が悪くなることから、重合率 60% 以降の重合発熱を抑制する為に開始剤量を低減させる必要があった。

30

【0029】

【表 1】

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
構造式(1)に示す乳化剤の含有量(重量%)	0.80	0.40	0.25				
トデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムの含有量(重量%)		0.40	0.35	0.80	0.35	0.55	0.80
構造式(4)に示す乳化剤の含有量(重量%)					0.25		
構造式(5)に示す乳化剤の含有量(重量%)						0.25	
ジ-2-エチルヘキシルパルオキシジカーボネート(重量%)				0.05			0.04
重合機拌数	30rpmに固定						
重合時間(時間)	7	7	7	7	7	7	9
相粒判定	○	○	○	x	△	△	△
相粒重(=100メッシュ相粒+32メッシュ相粒+10メッシュ相粒)(重量%)	0.035	0.066	0.030	0.479	0.167	0.262	0.270
100メッシュ相粒(重量%)	0.030	0.051	0.020	0.354	0.153	0.241	0.253
32メッシュ相粒(重量%)	0.005	0.015	0.010	0.092	0.014	0.021	0.015
10メッシュ相粒(重量%)	0.000	0.000	0.000	0.034	0.000	0.000	0.002

<相粒の判定> 樹脂に対する相粒重 0.1重量%未満を○、0.1重量%以上0.3重量%未満を△、0.3重量%以上を×と判定した